

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293840

(P2002-293840A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 F 220/22		C 0 8 F 220/22	2 H 0 2 5
216/12		216/12	4 J 0 0 2
220/18		220/18	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 29/10		C 0 8 L 29/10	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-98228 (P2001-98228)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(74) 代理人 100079304

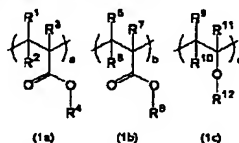
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式 (1 a) 及び (1 c)、又は (1 a)、(1 b) 及び (1 c) の繰り返し単位を含有することを特徴とする、重量平均分子量 1,000~500,000 の高分子化合物。



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 R^9 、 R^{11} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1~20 のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数 1~20 のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数 1~20 のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{10} と R^{12} は水素原子又は炭素数 1~20 のヘテロ原子を含んでもよい一価の炭化水素基もしくはフッ素化された一価の炭化水素基であ

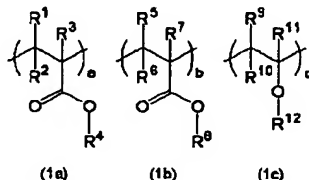
る。)

【効果】 本レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れている上に、優れたプラズマエッチング耐性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1a)及び(1c)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位を含有することを特徴とする、重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 R^9 、 R^{11} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{10} と R^{12} は水素原子又は炭素数1~20のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状もしくは環状の一価の炭化水素基もしくはフッ素化された一価の炭化水素基である。 R^{10} と R^{12} は結合して環を形成してもよく、その場合には R^{10} と R^{12} で炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状又は環状の二価の炭化水素基を示す。 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。)

【請求項2】 式(1a)の繰り返し単位において、 R^3 が炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【請求項3】 R^8 がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項5】 (A)請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

【請求項8】 (1)請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100~180nm帯又は1~30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパ

ーン形成方法。

【請求項9】 前記高エネルギー線が F_2 レーザー、 ArF_2 レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこの高分子化合物をベースポリマーとするレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)。また、i線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0003】ArF(193nm)では、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。

【0004】 F_2 (157nm)に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特に F_2 (157nm)、 KrF_2 (146nm)、 $KrArF$

(134nm)、Ar₂(126nm)等の真空紫外光における透過率に優れた化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、α位にフッ素を含むアクリル酸エステル系モノマーとビニルエーテル誘導体の共重合体をベースポリマーとして用いることにより、透明性が飛躍的に向上するレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明に至ったものである。

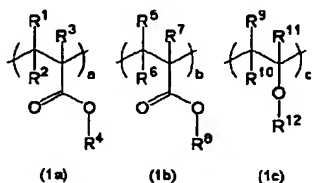
【0006】本発明者の検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーはF₂レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるうえにネガ化の問題も解決できることがわかった。

【0007】特に本発明者は、下記一般式(1a)のようなアクリル酸エステルのα位にフッ素を含むモノマーとビニルエーテル誘導体との共重合体、即ち(1a)及び(1c)、又は(1a)と(1b)と(1c)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物が157nm付近での高透明性を確保できることを見出したものである。

【0008】即ち、本発明は下記の高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1a)及び(1c)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位を含有することを特徴とする、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

【化2】



(式中、R¹、R²、R⁵～R⁷、R⁹、R¹¹は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキ

ル基である。R⁸はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。R⁴及びR⁶は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R¹⁰とR¹²は水素原子又は炭素数1～20のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状もしくは環状の一価の炭化水素基もしくはフッ素化された一価の炭化水素基である。R¹⁰とR¹²は結合して環を形成してもよく、その場合にはR¹⁰とR¹²で炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状又は環状の二価の炭化水素基を示す。0<a<1、0≤b<1、0<c<1であり、0<a+b+c≤1である。)

請求項2：式(1a)の繰り返し単位において、R⁸が炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

請求項3：R⁸がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

20 請求項4：請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項5：(A)請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項6：更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

請求項7：更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

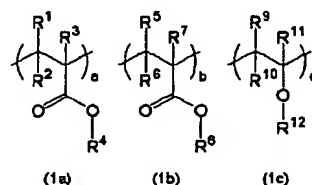
30 請求項8：(1)請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトリソを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項9：前記高エネルギー線がF₂レーザー、Ar₂レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

40 【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記式(1a)と(1c)、又は(1a)と(1b)と(1c)の繰り返し単位を含有するものである。

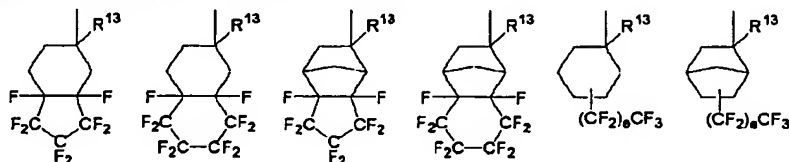
【0010】

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 R^8 、 R^{11} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^9 はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^6 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{10} と R^{12} は水素原子又は炭素数1～20のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状もしくは環状の一価の炭化水素基もしくはフッ素化された一価の炭化水素基である。 R^{10} と R^{12} は結合して環を形成してもよく、その場合には R^{10} と R^{12} で炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状又は環状の二価の炭化水素基を示す。 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。)

【0011】炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは*



(式中、 R^{13} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 $0 \leq e \leq 10$ である。)

【0013】また、 R^{10} 、 R^{12} の一価炭化水素基、フッ素化された一価炭化水素基としては、炭素数1～20、特に1～15、とりわけ1～12のものが好ましく、上記アルキル基、フッ素化されたアルキル基のほか、フェニル基、ベンジル基等アリール基、アラールキル基やその水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。更に、 R^{10} 、 R^{12} は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を $-O-$ 、 $=O$ 、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR-$ 、 $-NR_2$ (R は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基)、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等として含有してもよい。なおまた、 R^{10} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成してもよく、その場合には R^{10} と R^{12} とで炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい二価の炭化水素基であるが、この二価の炭化水素基としては、上記一価炭化水素基から水素原子を1個脱離した基を例示することができる。

【0014】次に、 R^4 、 R^6 で表される酸不安定基及び密着性基について説明する。まず、酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式(2)～(4)で示される基等であることが好ましい。

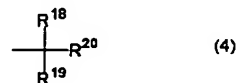
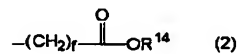
【0015】

【化5】

*環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基等が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロプロピル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基等が挙げられる他、下記式で表されるような基も用いられる。

【0012】

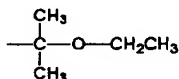
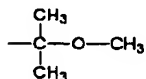
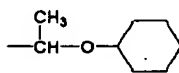
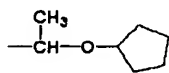
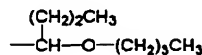
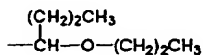
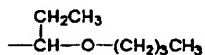
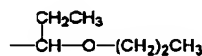
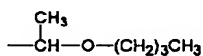
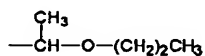
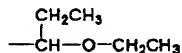
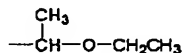
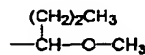
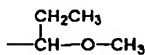
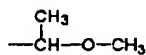
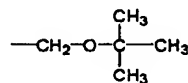
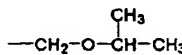
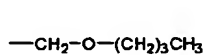
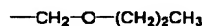
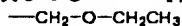
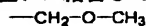
【化4】



【0016】より好ましくは以下の通りである。式(2)において、 R^{14} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基を示し、 $0 \leq r \leq 10$ である。式(2)の具体例としては、 $tert$ -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカルボニルメチル基、 $tert$ -アミロキシカルボニル基、 $tert$ -アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0017】式(3)において、 R^{16} 、 R^{18} は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖

状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{17} は炭素数1~20、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基等の一価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基に置換されたものを挙げることができる。また、 R^{15} と R^{16} 、 R^{15} と R^{17} 、 R^{16} と R^{17} は互いに結合して環を形成しても*



【0019】式(4)において、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{20} は、炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^{15} 、 R^{16} と同様のものを挙げることができる。また、 R^{15} と R^{16} 、 R^{15} と R^{20} 、 R^{16} と R^{20} とは互いに結合して環を形成してもよい。

【0020】式(4)に示される三級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、

*よく、この場合、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基である。式(3)で示される置換基の具体例としては、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基、直鎖状又は分岐状のものとしては具体的に下記の基が例示できる。このうち、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0018】

【化6】

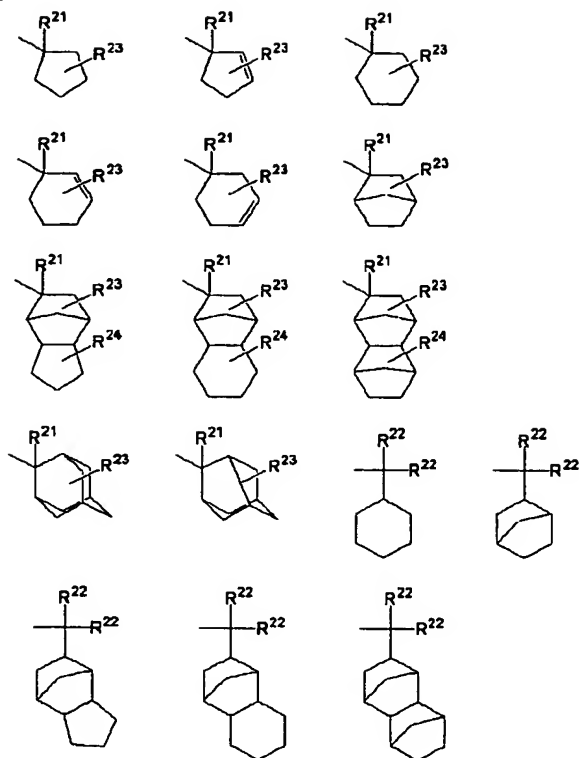
1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、*tert*-アミル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す基を具体的に挙げることができる。

【0021】

【化7】

9

10



(式中、 R^{10} は炭素数 1~6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^{20} は炭素数 2~6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^{21} 及び R^{22} は水素原子、炭素数 1~6 のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基、炭素数 1~6 のヘテロ原子を介してもよい一価炭化水素基を示す。この場合、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^{20}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{20}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{20})_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{20}-$ などの形態で含有又は介在することができる。 R^{20} は炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【0022】 R^{10} の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{20} の具体例としては、エチル基、プロピル基、

イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{21} 、 R^{22} としては、水素原子の他には直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基等が用いられ、その具体例としては、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等を例示できる。

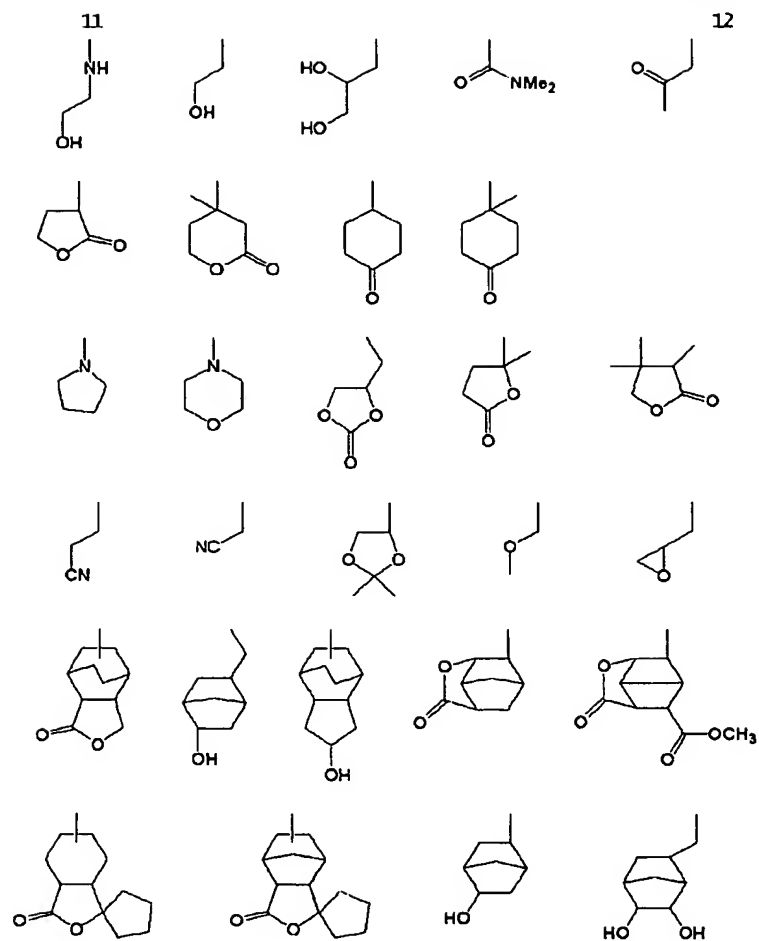
【0023】次に、 R^4 、 R^5 、 R^{11} で表される密着性基について説明する。本発明で用いられる密着性基としては種々選定されるが、特に下記式で示される基等であることが好ましい。

【0024】

【化 8】

(7)

特開2002-293840

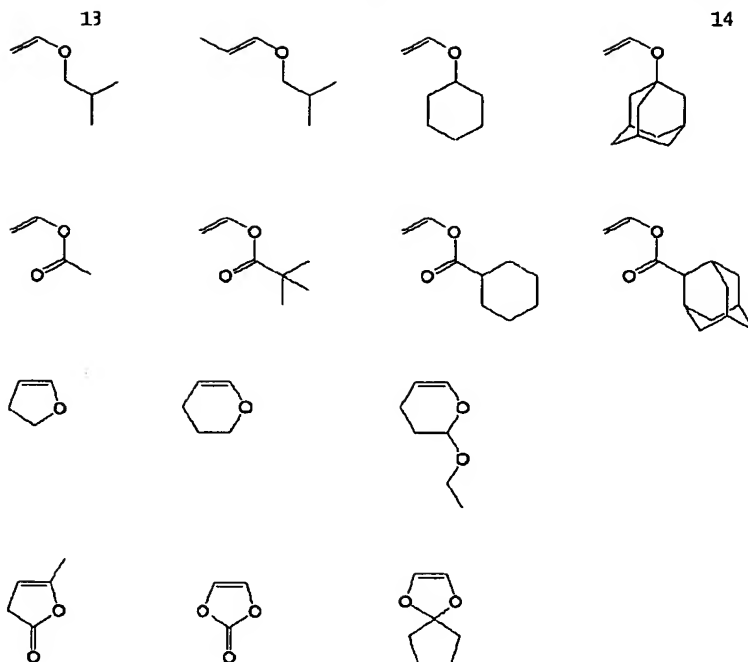


【0025】式(1c)で表されるモノマーの具体例として、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチルビニルエーテル、3,3,3-トリフルオロプロピルビニルエー

テル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルビニルエーテルの他、下記のようなものが挙げられる。

【0026】

【化9】

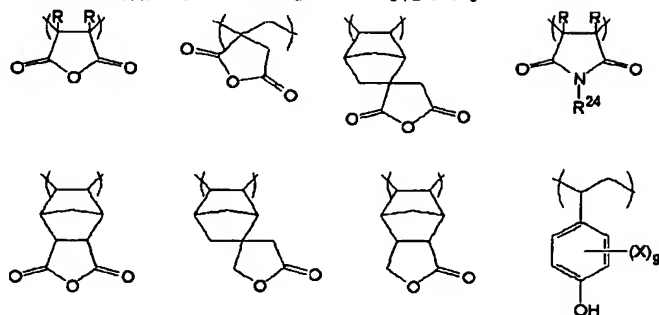


【0027】本発明の高分子化合物は、密着性基 R^4 、 R^8 だけでも十分な密着性を有するが、更に密着性を向上させる点から下式に示すモノマーを用いることができ*

*る。

【0028】

【化10】



(式中、Rは水素原子、フッ素原子、又は CF_3 を示し、Xはフッ素原子又は CF_3 を示す。 R^{2-4} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $0 \leq g \leq 4$ である。)

【0029】上記式(1a)、(1b)、(1c)において、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ であるが、 $0.3 \leq a / (a + b + c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.35 \leq a / (a + b + c) \leq 0.6$ 、 $0 \leq b / (a + b + c) \leq 0.4$ 、好ましくは $0 \leq b / (a + b + c) \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq c / (a + b + c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.35 \leq c / (a + b + c) \leq 0.6$ であることが望ましい。

【0030】この場合、単位(1a)において、 R^4 が酸不安定基である単位を a_1 、 R^4 が密着性基である単位を a_2 、 R^4 がフッ素化されたアルキル基等の酸不安

定基及び密着性基以外の基である単位を a_3 とした場合(但し、 $a_1 + a_2 + a_3 = a$)、 $0 \leq a_1 / a \leq 1$ 、 $0 \leq a_2 / a \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a_2 / a \leq 0.3$ 、 $0 \leq a_3 / a \leq 1$ 、好ましくは $0.4 \leq a_3 / a \leq 1$ であることが望ましい。

【0031】また、単位(1b)において、 $b \neq 0$ の場合、 R^8 が酸不安定基である単位を b_1 、 R^8 が密着性基である単位を b_2 、 R^8 がフッ素化されたアルキル基等の酸不安定基及び密着性基以外の基である単位を b_3 とした場合(但し、 $b_1 + b_2 + b_3 = b$)、 $0.2 \leq b_1 / b \leq 1$ 、好ましくは $0.5 \leq b_1 / b \leq 1$ 、 $0.2 \leq b_2 / b < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq b_2 / b \leq 1$ 、 $0 \leq b_3 / b \leq 1$ であることが望ましい。

【0032】なお、上記式(1a)、(1b)、(1c)において、 $0.6 \leq a + b + c \leq 1$ 、好ましくは

0. $7 \leq a+b+c \leq 1$ であることが望ましいが、上記式(1a)、(1b)、(1c)の単位に加えて上記密着性向上モノマーを含む場合、この単位を(Q)とすると、 $0.6 \leq (a+b+c)/(a+b+c+h) \leq 1$ 、好ましくは $0.7 \leq (a+b+c)/(a+b+c+h) \leq 1$ であることが望ましい。

【0033】本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式(1a)、(1b)、(1c)の単位を形成するモノマー及び密着性向上モノマーを溶媒に溶解させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマ等)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)等によっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBN等のラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)等が一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

【0034】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシビバレート、ラウロイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化化合物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化化合物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~2重量%が採用される。

【0035】また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、ドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0036】重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~2

00℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0037】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0038】上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000~1,000,000、特に2,000~100,000とすることが望ましい。

【0039】なお、本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0040】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製しうるが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A)上記高分子化合物(ベース樹脂)、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。この場合、これらレジスト材料に、更に(D)塩基性化合物、(E)溶解阻

止剤を配合してもよい。

【0041】本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0042】また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオ

ロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 8-オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサンアニオニック)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6,

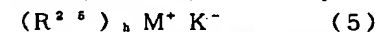
9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トリフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等が挙げられる。

【0043】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶媒であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶媒が好ましく使用される。

【0044】本発明で用いられる溶媒は、ベース樹脂100部に対して300~10,000部が好ましく、更に好ましくは500~5,000部であることが望ましい。

【0045】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(5)のオニウム塩、式(6)のジアゾメタン誘導体、式(7)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0046】酸発生剤として用いられるオニウム塩の一般式は下記式(5)で示される。



(式中、 $R^{2,5}$ はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 n は2又は3である。)

【0047】 $R^{2,5}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキソシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o

ーメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁺の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンズルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

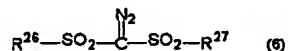
【0048】オニウム塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンズルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンズルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンズルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンズルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンズルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンズルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンズルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンズルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンズルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンズルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、ト

リフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

【0049】次に、ジアゾメタン誘導体は下記式(6)で示される。

【化11】

10



(式中、R²⁶、R²⁷は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

20

【0050】R²⁶、R²⁷のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

30

40

50

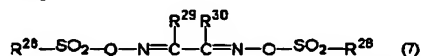
【0051】ジアゾメタン誘導体の具体例としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンズルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンズルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルズルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルズルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロ

21

ヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0052】また、グリオキシム誘導体は下記式(7)で示される。

【化12】



(式中、 $R^{28} \sim R^{30}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 R^{28} 、 R^{30} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{28} 、 R^{30} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0053】 $R^{28} \sim R^{30}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{28} 、 R^{29} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{28} 、 R^{30} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0054】グリオキシム誘導体の具体例としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼ

22

ンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0055】その他に用いられる酸発生剤としては、例えば、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルトリフレスルホネート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0056】以上記載した酸発生剤のうち、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブ

タンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0057】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して0.2~15部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0058】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0059】このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0060】第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0061】第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が

例示される。

【0062】第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0063】混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェニルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0064】芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(*p*-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

【0065】複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチル

プロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等のピリジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0068】カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。

【0067】スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

【0068】水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トリオパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

【0069】アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホル

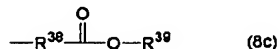
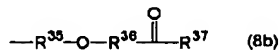
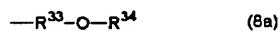
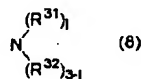
ムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0070】イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0071】更に下記一般式(8)で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。

【0072】

【化13】



(式中、i=1、2、3である。側鎖 R^{31} は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成することもでき、上記一般式(8a)、(8b)及び(8c)で表すことができる。側鎖 R^{32} は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 R^{36} 、 R^{37} は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。 R^{38} は単結合、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 R^{39} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。)

【0073】上記一般式(8)で表される化合物は具体的には下記に例示される。トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザピシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザピシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,1

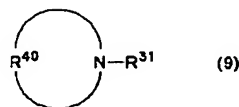
0, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エ

チルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0074】更に下記一般式(9)に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0075】

【化14】



(式中、 R^{31} は前述の通り、 R^{40} は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

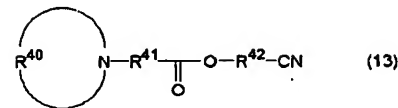
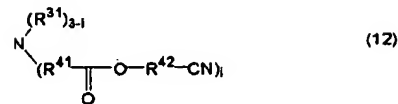
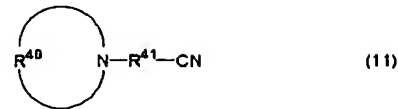
【0076】上記一般式(9)で表される塩基を具体的に例示すると、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]

ル] モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(1-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフルル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル)メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0077】更に、下記一般式(10)～(14)で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0078】

【化15】



(式中、 R^{31} 、 R^{40} 、 i は前述の通り、 R^{41} 、 R^{42} は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【0079】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオノニトリル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-

(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N、N-ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1-ビロリジンプロピオニトリル、1-ビベリジンプロピオニトリル、4-モルホリンプロピオニトリル、1-ビロリジンアセトニトリル、1-ビベリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ビロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ビベリ

ジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ビロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ビベリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0080】なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0081】(E)成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現象液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでよい。

【0082】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-[1-メチルエチリデン]ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]-2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(2)~(4)と同様のものが挙げられる。

【0083】好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジ-tert-ブトキ

シカルボニル]、4, 4' - [2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2, 2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4, 4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフ

フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-tert-ブチル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸tert-ブチル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸tert-ブチル、コール酸tert-ブチル、デオキシコール酸tert-ブチル、アダマンタンカルボン酸tert-ブチル、アダマンタン酢酸tert-ブチル、1, 1'-ビスシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラtert-ブチル等が挙げられる。

【0084】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、全ベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0085】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0086】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0087】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間ブリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~15

0℃、10秒～5分間、好ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、バドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザ、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂等のエキシマレーザ、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0088】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れている上に、α位にフッ素化アルキル基を含むアクリル酸エステル系モノマーとビニルエーテル誘導体の共重合体をベース樹脂に用いることによりレジストの透明性が向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となりうるもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0089】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0090】【合成例1】 下記モノマー1、モノマー2、及び3、4-ジヒドロピランの共重合

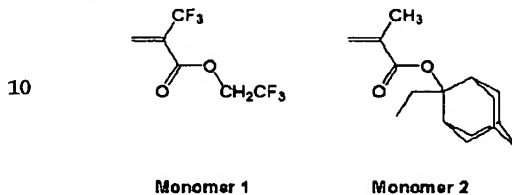
200mLのフラスコ中で7.62gの下記モノマー1、8.53gの下記モノマー2、及び3.85gの3、4-ジヒドロピランを1、4-ジオキサン2.2gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を0.85g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0091】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた12.0gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が7,500g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=M

w/Mn）が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1、モノマー2、及び3、4-ジヒドロピランの含有比が32:27:41の比で含むものであることがわかった。

【0092】

【化16】



【0093】【合成例2】 モノマー1、モノマー2、及びイソブチルビニルエーテルの共重合

200mLのフラスコ中で7.35gのモノマー1、8.22gのモノマー2、及び4.42gのイソブチルビニルエーテルを1、4-ジオキサン2.2gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を0.82g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0094】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.1gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が7,900g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1、モノマー2、及びモノマー3の含有比が31:28:41の比で含むものであることがわかった。

【0095】【合成例3】 モノマー1、モノマー2、及び2，3-ジヒドロフランの共重合

200mLのフラスコ中で7.88gのモノマー1、8.81gのモノマー2、及び3.31gの2，3-ジヒドロフランを1，4-ジオキサン2.2gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）を0.88g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0096】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.1gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,200

37

0 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.7の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1、モノマー2、及び2,3-ジヒドロフランの含有比が29:31:40の比で含むものであることがわかった。

【0097】[合成例4] 下記モノマー3、モノマー2、及び3,4-ジヒドロピランの共重合
200 mLのフラスコ中で9.32 gのモノマー3、7.66 gのモノマー2、及び3.02 gの3,4-ジヒドロピランを1,4-ジオキサン2.2 gに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.57 g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0098】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール10 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.1 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,600 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー3、モノマー2、及び3,4-ジヒドロピランの含有比が31:31:38の比で含むものであることがわかった。

【0099】

【化17】

* 30

ポリマー	透過率(%) 248 nm	透過率(%) 193 nm	透過率(%) 157 nm
合成例1ポリマー	99	99	58
合成例2ポリマー	99	99	56
合成例3ポリマー	99	99	57
合成例4ポリマー	99	92	51
比較例用ポリマー1	90	5	15
比較例用ポリマー2	91	80	12
比較例用ポリマー3	82	6	17

【0103】レジスト調製及び露光

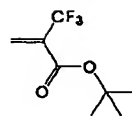
上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30(Brewer Science社製)を55 nmの膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200 nmの厚さにした。これにF₂エキシマレーザー(リンテ

ック社、VUVES)で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をE_{th}としてレジストの感度、そのときのtanθをγとして求めた。

【0104】

【表2】

38



Monomer 3

【0100】[評価例]

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)20 gに十分に溶解させ、0.2 μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の30%をテトラヒドロピラン基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー1とした。同様に、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートを比較例用ポリマー2、メタ/バラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

【0101】ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100 nmのポリマー膜をMgF₂基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計(日本分光製、VUV-200S)に設置し、248 nm、193 nm、157 nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

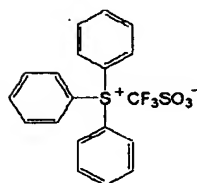
【0102】

【表1】

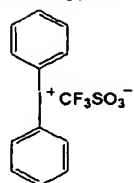
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	E t h 感度 (mJ/ cm ²)	γ
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	15	20
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	12	16
合成例3 (100)	PAG1 (2)	トリアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	13	16
合成例4 (100)	PAG1 (2)	トリアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18	20
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18	22
合成例1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA	—	PGMEA (1,000)	16	25
合成例1 (100)	PAG1 (2)	AAA	—	PGMEA (1,000)	18	26
合成例1 (100)	PAG1 (2)	AACN	—	PGMEA (1,000)	21	35
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリアミン (0.1)	DR11 (10)	PGMEA (1,000)	13	18
合成例1 (100)	PAG2 (2)	トリアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	11	22
比較例用 ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	トリアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18	16

【0105】

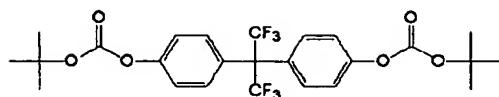
* * 【化18】



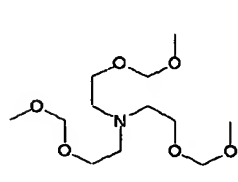
PAG1



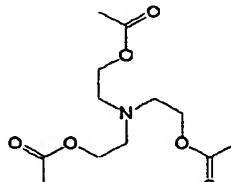
PAG2



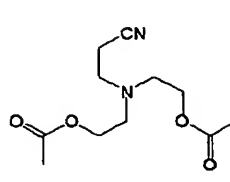
DR11



TMMEA



AAA



AACN

【0106】表1、2より本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂ (157nm)の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、V

UVES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
(72)発明者 原田 裕次		(72)発明者 前田 一彦	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1	
信越化学工業株式会社合成技術研究所内		セントラル硝子株式会社内	
(72)発明者 畠山 潤		Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC05	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		AC08 AD03 BE00 BE10 BF08	
信越化学工業株式会社合成技術研究所内		BG00 CB07 CB14 CB41 CB55	
(72)発明者 渡辺 淳		CC20 FA01 FA12	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		4J002 BE04W BG03W BG07W BG08W	
信越化学工業株式会社合成技術研究所内		EB116 EJ038 EJ068 EN027	
(72)発明者 河合 義夫		EN037 EN067 EN077 EN097	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		EU026 EU047 EU117 EV216	
信越化学工業株式会社合成技術研究所内		EV246 EV286 EW176 FD206	
(72)発明者 笹子 勝		FD207 FD208 FD310 GP03	
大阪府高槻市幸町1番1号		4J100 AE02Q AE09Q AL02R AL08R	
(72)発明者 遠藤 政孝		AL26P BA03P BA03Q BA03R	
大阪府高槻市幸町1番1号		BA04P BA04Q BA04R BA11P	
(72)発明者 岸村 眞治		BA11Q BA11R BA15P BA15Q	
大阪府高槻市幸町1番1号		BA15R BA30P BA30Q BA30R	
(72)発明者 大谷 充孝		BC03P BC03Q BC03R BC04P	
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ		BC04Q BC04R BC07P BC07Q	
ル硝子株式会社化学研究所内		BC07R BC08P BC08Q BC08R	
(72)発明者 宮澤 覚		BC09P BC09Q BC09R BC52P	
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ		BC52Q BC52R BC55P BC55Q	
ル硝子株式会社化学研究所内		BC55R BC58P BC58Q BC58R	
(72)発明者 堤 憲太郎		BC65P BC65Q BC65R BC79P	
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ		BC79Q BC79R CA04 CA05	
ル硝子株式会社化学研究所内		JA38	